

(19) The Japanese Patent Office

Patent Publication

(11) Publication No. 48-29477

(44) Publication date: September 10, 1973

(54) entitled: A process for a novel composite metal hydroxide

(21) Japanese Patent Application No. 45-120778

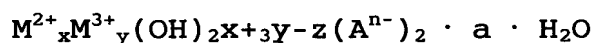
(22) Filing date: December 29, 1970

(72) Inventor(s): Shigeo Miyata, et al

(71) Applicant: Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.

(57) Claim(s):

1. A process for producing a novel composite metal hydroxide represented by the following general formula:



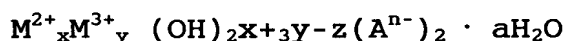
wherein  $M^{2+}$  is the ion of Be, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pd, Cd, Sn, Ba, Pt or Pb, or  $UO_2^{2+}$ ,  $M^{3+}$  is the ion of Ti, Cr, Mn, Sb, Bi, Au or the group III or VIII metal (excluding B) of the periodic table,  $A^{n-}$  is a monovalent inorganic anion  $A^-$ , or a mixture of  $A^-$  and a divalent inorganic anion  $A^{2-}$ ,  $a$  is a positive number, and  $x$ ,  $y$  and  $z$  satisfy the following expressions:

$8 \geq x/y \geq 1/4$ ,  $1/2 > z/(x + y) \geq 0$  ( $z$  is the total equivalent of  $A^-$  and  $A^{2-}$ ),

the process comprising reacting (i) one or more compounds having a divalent cation  $M^{2+}$ , (ii) one or more compounds having a trivalent cation  $M^{3+}$ , (iii) a compound having a monovalent anion  $A^-$  or a mixture of the compound and a compound having a divalent anion  $A^{2-}$  (containing a pair ion of  $M^{2+}$  and  $M^{3+}$ ) and (iv) a compound capable of forming  $OH^-$  in the presence of water to ensure that the

expression  $8 \geq x/y \geq 1/4$  should be established and the supply of the compound having a divalent anion  $A^{2-}$  should fall below a theoretical value when the compound having an anion is a mixture.

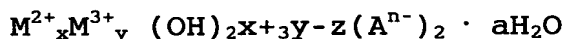
2. A process for a novel composite metal hydroxide represented by the following general formula:



wherein  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $A^{n-}$ ,  $a$ ,  $x$ ,  $y$  and  $z$  are the same as defined in the above formula of claim 1,

comprising a product obtained by the process of claim 1 is ion exchanged in the presence of water using a compound having the same anion as an anion contained therein or a different anion.

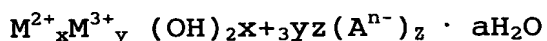
3. A process for a novel composite metal hydroxide represented by the following general formula:



wherein  $a'$  is smaller than  $a$  or 0, and other symbols are the same as defined in the above formula of claim 1,

comprising a product obtained by the process of claim 1 is heated at 150°C or higher to remove part or all of water of crystallization between layers.

4. A process for producing a novel composite metal hydroxide represented by the following general formula:



wherein the above symbols are the same as defined in the above formula of claim 1,

comprising a reaction is carried out in an inert atmosphere in the process of claim 1.

C 01 b 13/14  
B 01 d 53/02  
B 01 j 11/82  
C 09 k  
B 01 j 1/04

15 A 0  
15 F 2  
15 Q 0  
13(9) F 2  
13(9) F 26  
13(9) G 1  
13(9) B 0  
13(9) F 12

## 特 許 公 報

⑬ 公告 昭和 48 年(1973) 9 月 10 日

発明の数 4

(全 11 頁)

1

2

## ⑭ 新規な複合金属水酸化物の製法

⑮ 特 願 昭 4 5 - 1 2 0 7 7 8

⑯ 出 願 昭 4 5 ( 1 9 7 0 ) 1 2 月 2 9 日

⑰ 発 明 者 宮田茂男

高松市屋島西町 3 0 6

同 玖村照彦

高松市屋島西町 5 0 2

同 野須勉

高松市屋島西町 3 0 6

⑱ 出 願 人 協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町 2 の 5 5

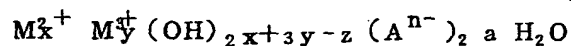
⑲ 代 理 人 弁理士 坂本栄一

## 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は 本発明に係る複合金属  
水酸化物の X 線回折 図である。

## 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(ただし、 $M^{2+}$ は、Be, Mg, Ca, Mn, Fe, Co,  
Ni, Cu, Zn, Sr, Pd, Cd, Sn, Ba, Pt また  
は Pb のイオンまたは  $UO_2^{2+}$

$M^{3+}$ は、Ti, Cr, Mn, Sb, Bi, Au もしくは周  
期律表の第Ⅲ族(ただし B を除く)、第Ⅷ族金属  
のイオン

$A^{n-}$ は、1 価無機陰イオン  $A^-$ 、または  $A^-$  と  
2 価無機陰イオン  $A^{2-}$  の混合物、

a は正数を表わし、x, y, z はそれぞれ

$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{2} > \frac{z}{x+y} \geq 0$$

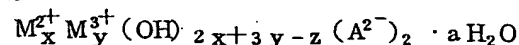
を満足するものとする。

ここで z は  $A^-$  および  $A^{2-}$  の合計当量である。) 35  
で表わされる新規な複合金属水酸化物の製法に関  
するものである。

上記、一般式を有する複合金属水酸化物は、後  
に述べるとおり、吸着剤、脱水剤、イオン交換剤、  
触媒、医薬、顔料等として有用な物質である。

本発明者らは、さきに、

## 5 一般式



で表わされる新規な複合金属水酸化物の製法を発  
明した。(特許第 678273 号、特公昭 47-32198  
10 号、特願昭 44-99358 号)

この式において、 $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  は上記本発明と同  
様の陽イオンであり、 $A^{2-}$  は 2 価の陰イオンを表  
わしている。

そして、x, y, z は、

$$15 \quad 8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4} \quad \text{および} \quad \frac{z}{x+y} > \frac{1}{20}$$

の 2 条件を満足する正数、a は

$$0.25 \leq \frac{a}{x+y} \leq 1.0$$

20 を満足する数であることを示した。

その後本発明者らはさらに検討の結果、 $A^{n-}$  が  
1 価無機陰イオン  $A^-$ 、または  $A^-$  と 2 価の無機  
陰イオン  $A^{2-}$  の混合物である前記一般式の複合金  
属水酸化物もまた有用な新規物質であることを見出  
25 し本発明に至つたものである。

すなわち、この金属水酸化物は共通の安定な結  
晶構造を有し、これらの物質は、(i) 2 価陽イオン  $M^{2+}$  の化合物の 1 種または 2 種  
以上30 (ii) 3 価陽イオン  $M^{3+}$  の化合物の 1 種または 2 種  
以上

(iii) 1 価陰イオン  $A^-$  の化合物、もしくはこれと、  
2 価陰イオン  $A^{2-}$  の化合物の混合物 ( $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$   
の対イオンを含む) および

(iv)  $OH^-$  を生成しうる化合物を、

水の存在下、 $8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}$

3

でかつ陰イオンの化合物が混合物の場合には2価陰イオン $A^{2-}$ の化合物の供給量を理論量以下となるように反応せしめることにより製造される。

本発明者らは、これをさきに名付けた"アンドロメダイト族(Andromedite、略称AM族)"に含めることにした。

本発明によりえられた物質は上記の如く、 $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $A^{n-}$ ,  $OH^-$ などを構成物質とし、共通の安定構造を有するもので、これに類するものは天然には見当らない。

つぎに、本発明の方法を具体的に説明する。

本発明において用いられる $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ の化合物としては前記した金属類のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、アルコール塩、アルカリ金属アルミニウム塩、水酸化物、塩基性炭酸塩、炭酸塩塩基性有機酸塩、酸化物等である。

また、 $A^{n-}$ の化合物としては、1価陰イオンとして $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $ClO^-$ ,  $NCS^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $BiO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $SH^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $NCO^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $RuO_4^-$ ,  $SbO_3^-$ ,  $PH_2O_2[Au(CN)_2]^-$ ,  $[Ag(CN)_2]^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $[Co(CO)_4]^-$ ,  $AuCl_4^-$ ,  $SO_3F^-$ ,  $[Fe''(CN)_6Fe''']^-$ ,  $PO_3^-$ 等の化合物が用いられ、2価イオンとしては、S, Se, Te, P, Si, Ge, Sn, B, V, Cr, Mo, W, Mn, Ru, Rh, Os またはUの酸素酸あるいは金属ハロゲン酸の陰イオン、 $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CS_3^{2-}$ 等が用いられる。この場合 $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ の化合物の対イオンが目的とする陰イオン $A^{n-}$ に相当するときは陰イオンの供給をこれによつて充当することができる。

以上の $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $A^{n-}$ の化合物はそれぞれ2種以上用いることができる。

$OH^-$ を生成しうる物質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはそれらの酸化物、水酸化物、炭酸塩、アンモニウム塩等があげられる。反応は、これらの原料物質を水の存在下で

$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}$$

となるようにし、充分な攪拌下約350℃以下の温度で行なわれる。この場合、陰イオンが $A^-$ および $A^{2-}$ の混合物である場合には、 $A^{2-}$ の供給量を理論量以下とする。

反応温度は通常常温以上であればよいが、陽イオン $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ の化合物のいずれか一方が難溶性

4

の場合には60℃以上に加圧する。また反応圧力は常圧でよいが場合により加圧してもよい。反応温度を上記の範囲で高温とし、かつ圧力を加えると結晶構造は高度化する。反応は通常水中で行なわれるが有機媒体たとえば低級アルコールと水の混合系を媒体としてもよい。反応系のpHは約6以上とするのが望ましいが特に制限はない。

本発明の実施に当つてはバッチ式および連続式のいずれの方式も採用しうるが、連続式の方が再現性にすぐれ、かつ生成物の結晶化度が安定するので工業的に有利である。

この場合は、 $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $A^{n-}$ および $OH^-$ の水溶液または懸濁液をそれぞれ別個に用い、あるいは $M^{2+}$ と $M^{3+}$ の混合溶液または懸濁液を $A^{n-}$ ,  $OH^-$ の単独溶液または混合溶液とともに用いることができる。

バッチ法で行なう場合、操作の順序は種々に変更することが可能である。たとえば $M^{2+}$ の化合物xモルと $M^{3+}$ の化合物yモルを水性媒体中で混合し、溶解または懸濁せしめた後、 $A^{n-}$ の化合物ならびに $OH^-$ を生成しうる化合物を加えて(前述の如く $M^{2+}$ もしくは $M^{3+}$ の対イオンが $A^{n-}$ に相当するときは特に $A^{n-}$ の化合物として供給しなくともよい。場合がある)反応せしめてもよく、また $M^{2+}$ の化合物xモルを水中で、 $OH^-$ を生成しうる化合物と反応させて $M^{2+}(OH)_2$ を生成させ、ついでこれに $M^{3+}$ の化合物yモル、 $A^{n-}$ の化合物zモルおよび $OH^-$ を生成しうる化合物を加えて反応せしめてもよい。

反応終了後、固液を分離し、水洗した後150℃以下で乾燥する。

本発明においては、原料として $Fe^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , 等の如く酸化を受け易いものを用いる場合、または生成物中に炭酸イオンを含めしめたくない場合には、反応を窒素ガスその他の不活性ガスふん囲気中に行なうのがよい。また酸化防止をより完全にするため、反応後の濾過、水洗、乾燥等の段階でも同様に配慮することが望ましい。

その他、具体的な操作の態様、条件等は特願昭44-99358号にのべられたところどほぼ同様である。

生成物の結晶化度は前述の如く反応を高温、加圧下に行なうことによつて高めることができるが、

5

また生成物を水熱処理および加熱熟成することによつても達成できる。すなわち、生成物の懸濁液を、たとえばオートグレーブ中で100~350℃および約300気圧以下の圧力において0.5時間ないし数日間、通常は5~20時間処理すると結晶生成または結晶化が促進される。加熱熟成は水熱処理ほど結晶度を高めることはできないが、特別の装置を要せず処理が簡単である。

つぎに、各原料物質の供給量と反応生成物との関係をのべるとつぎのとおりである。

(a)  $\text{OH}^-$  の供給量が  $\text{M}^{2+}$  の  $x$  モルと  $\text{M}^{3+}$  の  $y$  モルの当量 ( $2x + 3y$  当量、ただし陰イオンがアルカリ型の場合はこの値からその陰イオンの当量だけ差し引き、また酸型の場合はその陰イオンの当量だけ加える。) より少くて、供給する陰イオンが1価である場合には、生成物における  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{3+}$  のモル比は原料供給時の

$$\frac{\text{M}^{2+}}{\text{M}^{3+}} = \frac{x}{y}$$

より小さくなる。すなわち、 $\text{M}^{2+}$  が  $\text{OH}^-$  の供給量の不足分に対応して反応母液中に溶液として残り反応しないからである。また陰イオン量はその供給量と無関係に理論値

$$\frac{z}{x+y} = \frac{1}{4}$$

を誤差範囲で満足する。本発明のような複雑な化合物の分析に当つては±10~15%程度の誤差は一般に免がれ難いのでこの程度の範囲は許容される。

(b)  $\text{OH}^-$  の供給量が  $\text{M}^{2+}$  の  $x$  モルと  $\text{M}^{3+}$  の  $y$  モルの当量 (前述に同じ) とほぼ等しく陰イオンが1価である場合には生成物における  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{3+}$  のモル比は原料供給時の

$$\frac{\text{M}^{2+}}{\text{M}^{3+}} = \frac{x}{y}$$

とほぼ等しい。陰イオンの量は(a)の場合と同様である。

(c)  $\text{OH}^-$  の供給量が  $\text{M}^{2+}$  の  $x$  モルと  $\text{M}^{3+}$  の  $y$  モルの当量 (前述に同じ) より多く陰イオンが1価である場合には、生成物における  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{M}^{3+}$  のモル比の原料供給時の  $\frac{\text{M}^{2+}}{\text{M}^{3+}} = \frac{x}{y}$

に等しい。

また、本発明の金属酸化物において、陰イオンは、 $\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$  および  $\text{M}^{3+}(\text{OH})_3$  の形成する層の相互を、それらの面と垂直にあつて支える働きをしているわけであるが、 $\text{OH}^-$  の供給量が陽イオンの当量をこえるとその増大に伴い陰イオン  $\text{A}^-$  は  $\text{OH}^-$  によつて置換されて行く。しかしながら、この  $\text{OH}^-$  は前記  $\text{A}^-$  と同様の作用を営むもので陽イオンの水酸化物を形成する  $\text{OH}^-$  とは構造上別個のものである。従つて、実際には

$$\frac{z}{x+y}$$

の計算において、 $z$  の値は  $\text{A}^{n-}$  と上記置換  $\text{OH}^-$  の量を合計したものである。しかし、通常分析法では  $\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$  および  $\text{M}^{3+}(\text{OH})_3$  を形成している  $\text{OH}^-$  と区別しがたいため本明細書では便宜上一応  $\text{A}^-$  と  $\text{OH}^-$  を区別して表現した。従つて、上記の意味における

$$\frac{z}{x+y} = 0$$

すなわち  $\text{A}^-$  が  $\text{OH}^-$  によつて置換されてしまう場合がありうるわけである。

(d) 陰イオンが1価 ( $\text{A}^-$ ) と2価 ( $\text{A}^{2-}$ ) の混合である場合には、 $\text{OH}^-$  の供給量とはほぼ無関係に  $\text{A}^{2-}$  が  $\text{A}^-$  に対し優先的に構造中に導入される。その比は  $\text{A}^-$  と  $\text{A}^{2-}$  の選択係数で表現すると、たとえば30℃において、

$$K \frac{\text{Cl}}{\text{NO}_3} = 1.7$$

30 であるに対し、

$$K \frac{\text{SO}_4}{\text{NO}_3} = 54.5, \quad K \frac{\text{CO}_3}{\text{NO}_3} = \infty$$

におよぶ。

選択係数:

$$K \frac{a_2}{a_1} = \frac{[a_2]e}{[a_1]e} \cdot \frac{[a_1]s}{[a_2]s}$$

$[a_1]$ 、 $[a_2]$ : 陰イオン濃度

$e$ : 交換体中

$s$ : 溶液中

40 測定法: サンプル5gを100ml容エルレンマイヤーフラスコに採り、対象とする陰イオン溶液を入れ、一定温度で1時間、時々かきまぜながら放置する。濾液中の陰イオンの濃度を定量。

従つて、 $\text{NO}_3^-$

7

$A^{2-}$ の供給量を $Z_2$ とすれば、少くとも、 $0 < \frac{Z_2}{x+y} < \frac{1}{4}$ の関係、すなわち、 $A^{2-}$ の供給量は理論値より少くなければならない、

$$\frac{Z_2}{x+y} < \frac{1}{8}$$

が好ましい。

なお、 $M^{2+}$ と $M^{3+}$ のモル比は前述(a)~(c)のOHの供給量との対応関係と同一である。

本発明の生成物は、その構造中に含まれる特定の陰イオンの量を高め、あるいは異種の陰イオンを導入するためイオン交換することができる。すなわち、上記の方法でえられた結晶性物質をカラムに詰めて通常のイオン交換法により目的とする同種または異種の陰イオン溶液で交換するかまたは該陰イオン溶液中に結晶性物質を懸濁させイオン交換させる。

また150℃以下で乾燥して得た結晶性物質をさらに150~350℃の範囲に加熱して層間結晶水の一部または全部を離脱せしめることにより脱水能力の一層すぐれた物質をえることができる。

本発明により得られる化合物の結晶構造は、X線回折、示差熱分析、熱重量分析、赤外部吸収スペクトル等の結果から、層間に結晶水をサンドイッチ状に挟んだ層状構造を有し、その格子定数は $a_0 = 2 \sim 4 \text{ \AA}$ 、 $C_0 = 30 \sim 100 \text{ \AA}$ の値を有するものと考えられる。1例として $Ni_6Al_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 2H_2O$ についてのX線回折データ(Cu-K $\alpha$ )を示す第1表に示す通りである。

第 1 表

d(Å)	2 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	h k l
8.11	10.9	100	006
4.01	22.15	38	0012
2.61	34.3	20	024, 0018
2.35	38.3	25	
2.00	45.3	10	
1.53	60.3	11	220
1.51	61.5	13	226

ここに掲げた値は、1例で、この値は構成する $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ および $A^-$ の種類によつて変化する。 $M^{2+}$ と $M^{3+}$ の違いによる変化は少なく、多くは $A^-$ の種類によつて、面間隔dと結晶水の量が大きく

8

変化する。このX線回折パターンを基に本発明の生成物であるか否かの同定は容易にできる。すなわち第1表において(006)、(0012)(0018)の各面間隔は特に陰イオンの種類により変化するが、これら以外の面間隔の変化は微少である。従つて、 $d = 2.35 \text{ \AA}$ 以下のパターンを比較固定し、さらに(006)、(0012)、(0018)の各面間隔の整数倍変化に対応していることを確認すれば同定は容易である。

10 一般に混晶を構成するか否かの判定は、結晶面間隔dの変化がVegard則に従うか否かで決まる。Vegard則とは混晶の格子定数(=面間隔)dは成分A、Bの格子定数を $d_A$ 、 $d_B$ および濃度を $C_A$ 、 $C_B$ とすれば $d = d_A C_A + d_B C_B$ に従うことである。一般に実測値はVegard則の表わす直線からわずかに外れる。

そこで、 $Cd_x Fe_y (OH)_2 \cdot x + 3y - z (NO_3)_2 \cdot aH_2O$ 系を合成して、横軸に

$$\frac{Cd}{Cd + Fe}$$

のモル比、縦軸にdの値をプロットすると、ほぼVegard則に、

$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}$$

の測定範囲で従うことが判る。このことは本物質が混晶を形成することを証明している。なお試料は水媒体中の $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ 及び $A^-$ とNaOH水溶液を別個のビュレットからPHが9~11になるように制御しながら滴下し、反応懸濁液を濾過水洗乾燥したのちX線回折によりdを測定した。

以上の事実から次のことが結論される。すなわち組成式により示される $M^{2+}$ 及び $M^{3+}$ の結晶格子点を $M^{3+}$ 及び $M^{2+}$ でそれぞれ置換可能であり、また実施例に示すように化学分析その他から $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ 及び $A^-$ の格子点にそれぞれ $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ 及び $A^-$ の2種以上のイオンが入りうる。

本発明化合物が本質的に構成される範囲内において、陰イオンの量は実施例1~11にも示す如く、

$$40 \quad 0 \leq \frac{z}{x+y} \leq \frac{1}{2}$$

の範囲に存在する。

ここにzはOHを除く1価及び2価の陰イオン全部の当量数であり、 $x+y$ は2価及び3価の陽

イオンの原子数の和である。

実施例における

$$\frac{z}{x+y} \text{ および } \frac{a}{x+y}$$

の値を示すと第2表のようになる。

第2表  $M^{2+}$  及び  $M^{3+}$  に対する陰イオンと結晶水の関係

実施例 番号	$\frac{z}{x+y}$	1価陰イオンだ けの 当量数 / $x+y$	$\frac{a}{x+y}$
1	0.287	0.287	0.20
2	0.225	0.192	0.25
3	0.250	0.100	0.125
4	0.182	0.182	0.50
5	0.250	0.226	0.325
6	0.237	0.175	0.375
7	0.400	0.240	0
8	0.280	0.220	0.175
9	0.330	0.330	0.20
10	0.400	0.300	0.15
11	0	0	0.25

反応は  $OH^-$  と他の陰イオンの競争反応になるわけであるから、反応系の pH とその系に存在する陰イオンの量と強さとの関係でまわって行く。実施例11のような反応法をどれば  $OH^-$  以外の陰イオンはない。また実施例10のような場合だと逆に  $OH^-$  以外の陰イオン量が多くなる。

さらにまた、層間結晶水量  $a$  については、第2表に示す通りで実施例7のように一度生成した本発明化合物の層間結晶水が離脱するような温度で乾燥すると、無水の同一結晶構造物ができる。この物は本質的に、結晶水がある物と同じで、ただ異なる点は、この物がゼオライトの様な強い脱水作用を示すことである。

結晶水は、C軸方向に入っており、これと並んで陰イオンが、2価および3価陽イオンの水酸化物の作る八面体の層と層の間を結びつけており、この陰イオンの大きさが、水分子の大きさの2倍3倍となると、結晶水もそれに対応して2倍、3倍と層になつて増える。従つて結晶水の量の範囲は、 $0 \leq \frac{a}{x+y} < 1.0$

の値となる。

本発明による生成物においては、結晶構造に2種以上の元素を希望に応じて組み込むことができるので、広範囲の要求に応じたものを提供すること

5 ことができる。たとえば本生成物は磁性材料中間体、陰イオン交換剤、吸着剤、脱水剤、触媒およびその中間体、医療たとえば収れん剤、賦形剤、顔料、化粧品などとして有用である。以下これらの性質について説明する。

10 現在フェライトの製法としては共沈法による均質低温焼成法が優れているが、この方法では無定形共沈物から出発するので濾過拙、不純物等に問題があり、また結晶成長の不均一による種々の欠点がある。しかるに本発明の生成物は常温常圧の15 溶液反応で得られ、強磁性体であるスピネル構造  $M^2 M_2^3 O_4$  に組み変えるのに都合のよい結晶構造を有する。それ故本物質は強磁性体スピネル構造の優れた先駆物質である。磁性材料の主たる性質は反応の段階できまるので、反応制御の容易な20 本物質はこの点で重要である。さらに本物質は従来の水酸化物に比してきわめて濾過性がよく、不純物特にアルカリ金属の混入が少ない点でも優れている。

本発明の生成物である物は固体塩基であるので、25 酸性物質の吸着分離に応用することができる。一般の吸着剤に比して金属の溶出がほとんどなく、吸着強度も高い。また金属の種類および組成を変えることにより、吸着強度および選択性を変えることができる。

30 たとえば  $Mg-Al$  系の化合物は  $Mg$  による固体塩基と  $Al$  による固体酸の両性を持つており、 $Mg$  と  $Al$  の比率を変えると一方の性質が増大する。また陰イオンを変えると吸着特性が変わる。本発明の生成物は層間結晶水を脱離させたのちも、水分を与えると再び元の結晶構造の位置に水が入る。すなわち本生成物は完全に近い固体吸着力により、固体酸性、塩基性および脱水性の3大特性を1つの結晶構造内に保有する利用価値の高い吸着剤であつて、酸、アルカリ及び水分を同時に吸着する40 ことができる。

本発明の生成物は結晶水に可逆性があるため、結晶水を除くことにより脱水剤として利用することができる。たとえばこれを用いて共沸混合物を形成して蒸留分離できないアルコール中の水を脱

11

水分離することができる。

本発明の生成物はその陰イオンが容易に他のイオンと交換されるので、イオン交換剤としても利用できる。

また本生成物はその組成構造及び陰イオン交換能力等からそれ自体触媒としての用途も考えられまた、触媒製造用中間体としても特に有用である。

本発明の生成物はMg, Al, Bi, Fe等の金属を含有しうるので、医薬としても有用である。たとえばMg-Al等は収れん剤としての用途が考えられる。なお本物質はNa及びKのような1価陽イオンの混入がきわめて少ない特性を有している。

さらに本生成物は薄層状結晶が花卉状又は平板状に集合しているので、圧をかけると層間の結合性により容易に各粒子が配合する。この性質により本物質は打錠性の優れた賦形剤として有用である。Mg-Al-NO<sub>3</sub>系の本物質〔Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O〕を他の賦形剤と比較して、各圧縮圧における硬度(kg/cm<sup>2</sup>)をストロングコブ硬度計により測定した結果を示すと次表のとおりで本物質の優れていることが知られる。

第 3 表

圧縮圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	本物質	水酸化アルミニウムゲル	結晶ラクトース	結晶セルロース	
318	13.7	2.4	0	12.3	25
636	> 25	6.0	0	19.8	
955	"	11.2	0.9	> 25	
1274	"	16.8	1.8	"	
1911	"	> 25	2.8	"	30
2548	"	> 25	5.8	"	

本発明の生成物は顔料としても用いられ、この場合色調の変化が広く、安価である等の利点を有する。すなわち、結晶体中にCo, Ni, Feなどを組込むと、これらが一定の屈折率(1.5附近)を示し、かつ微粒子を形成しうるので、各種の樹脂その他の被着色性物質に添加することにより、透明または半透明顔料として用いられる。その他本生成物はなめらかな感触および光沢を有し、光沢剤、製紙用サイズ剤などとしての利用も可能である。本物質は層状構造をもっているため光沢のある脂感を有し、均一粒度の製品である。また耐候性がきわめて優れ、紫外線吸収能力を持つ。さら

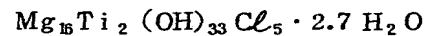
12

に有機物質との親和性も良好で、ペースト状または粉状の化粧品基質としても有用である。

## 実施例 1

気密の保てる容量2ℓの4つ口の丸底フラスコに水300mlとマグネチックスターラーを入れて攪拌し、フラスコ内を窒素ガスで置換する。

また、pHメーターのガラス電極をフラスコに挿入して、電極が水中に入るようにしておく。うめ、1ℓの水に塩化マグネシウムMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 163gと、三塩化チタンTiCl<sub>3</sub> 15.4gを溶かし、塩酸でpHを約1にした溶液とアンモニアガスを2つのフラスコ口から連続的に供給する。そして、pHを常に9.5~10.0に保つように、両者の供給量を制御し、常温において反応せしめる。えられた懸濁液を濾過、洗浄し、約80℃で乾燥する乾燥物は化学分析の結果およそ次のような組成の結晶物であることがわかった。



また、X線回折パターンをとると、Cu-Kα線<sub>2θ</sub> = 10.2°に(006)面の最強線を持つ、本発明物と同定された。主なX線パターンを示すと次のとおりである。

d	I / I <sub>0</sub>
8.45	100
4.21	41
2.83	30
2.30	21
1.98	23
1.55	13
1.53	14

注 d : 面間隔 単位Å (10<sup>-8</sup>cm)  
I/I<sub>0</sub> : X線回折強度比

## 実施例 2

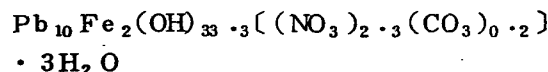
容量2ℓのオーバーフロー装置つき反応槽に500mlの水を入れ、これをケミックスターラーで攪拌しておき、同時にpHメーターのガラス電極を浸しておく。予め硝酸でpH 1にしたイオン交換水1ℓ当り硝酸鉛Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 66.2gと硝酸鉄8gを溶かした溶液を適量作る。定量ポンプによりこの溶液を50ml/minの割合でまた2.1mol/lのNaOHを約12mol/minの割合で反応槽に供給し、50℃で反応させる。pHは10.0~10.5である。オーバーフローしてくる反応生成懸濁液を連続的に採取し、適当な時間反応を行



13

なつた後停止する。えられた懸濁液を濾過、水洗し、70℃で乾燥する。

化学分析および示差熱分析による組成は



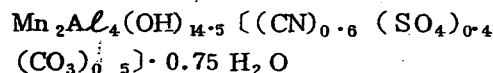
であつた。

また、X線回析パターンは大略次のとおりである。

d	I/I <sub>0</sub>
8.13	100
4.06	43
2.70	28
2.31	20
1.95	22
1.54	12
1.52	13

### 実施例 3

実施例2と同様な反応装置を使つて、ギ酸マンガニウム( $\text{Mn}^{2+} = 0.2 \text{ mol/l}$ ) および硫酸アルミニウム( $\text{Al}^{3+} = 0.4 \text{ mol/l}$ )の混合溶液を40 ml/min、シアン化カリウム溶液( $\text{CN}^- = 0.15 \text{ mol/l}$ )を40 ml/min、水酸化カリウム溶液(2.0 mol/l)を約29 ml/min、各々定量ポンプを使つて反応槽に供給し、pHを8~8.5、温度を20℃に保つて、反応せしめる。反応の間、窒素ガスを反応液中に適量供給して空気酸化の影響を少なくする。えられた反応生成懸濁液を濾過、水洗し、80℃で乾燥する。生成物の化学組成は、化学分析および示差熱分析により、



と認められた。

X線回析パターンは大略次のとおりである。

d	I/I <sub>0</sub>
6.80	100
3.41	45
2.30	31
2.34	25
1.96	21
1.53	11
1.50	10

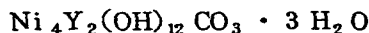
### 実施例 4

硫酸ニッケル $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  11.2 g および硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  76.5 g を1 lの水に溶かす。また、NaOH 560 g と

14

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  8 g を1 lの水に溶かす。5 lの丸底反応槽(攪拌装置、pHメータのガラス電極のセットされた)に、上の2つの別々のビーカーから滴下し、充分な攪拌下にpH 13以上で反応を行なう。えられた懸濁液を濾過、水洗する。

この物の化学組成は、大略



である。

この物質をビーカーに取り、これに200 gの過塩素酸を含む水溶液500 mlを加え、完全に溶解し $\text{CO}_3^{2-}$ イオンを $\text{CO}_2$ として完全に取り除く。次にこれに、5 mol/lのNaOHを充分攪拌しながら滴下し、完全に沈殿させる。約5倍当量のNaOHを加えて、反応を終える。この懸濁液を15 150℃圧力約5気圧の条件でオートクレーブで水熱処理する。

反応時間は約10時間である。つぎにこれを常法により濾過、水洗、乾燥する。生成物の化学組成は大略次のとおりである。



X線回析パターンは次のようである。

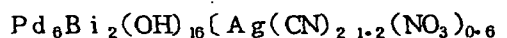
d	I/I <sub>0</sub>
9.11	100
4.60	60
2.59	30
2.30	—
1.96	—
1.52	25

### 実施例 5

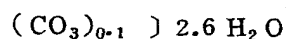
30 500 ml容のビーカーに200 mlの水を加え、これに1.06 gの塩化パラジウム $\text{PdCl}_2$ を溶かし、次に、これに当量のNaOHを加え、水酸化パラジウムを作り、これを濾過、水洗し、 $\text{Cl}^-$ とNaを除く。次にこれを水に再懸濁し、攪拌し、温度35 を常温にしてこれに硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  9.7 gとローマンニット3.6 gを100 mlの水に溶かした溶液と、シアン化銀カリウム $\text{AgCN}$  16 gを300 mlの水に溶かした溶液を6 mol/lアンモニア水と共に滴下し、pHを8~9に保ち反応させる。えられた懸濁液を濾過、水洗し必要ならば80~90℃で5時間~20時間熟成する。

こうしてえられた物を60℃で乾燥する。

生成物の化学組成は大略次のとおりである。



15

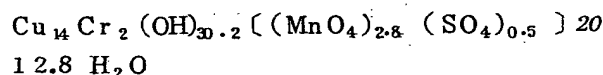


X線回折結果を示すと次のとおりである。

d	I/I <sub>0</sub>
8.84	100
4.43	45
2.76	27
1.98	22
1.53	11
1.51	13

## 実施例 6

無水硫酸銅  $\text{CuSO}_4$  112g および硝酸クロム  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  40g を1ℓの水に溶かし、また過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$  47.5g を200mlの水に溶かす。これら2液を2ℓの反応槽に攪拌しながら、3.0mol/ℓのNaOH溶液と共に滴下し、反応液のpHが8~8.5になるように3者の供給を調整する。反応が終了とえられた懸濁液を濾過、水洗し、約60℃で乾燥する。生成物の化学組成は大略次のとおりである。



X線回折パターンを示すと次のとおりである。

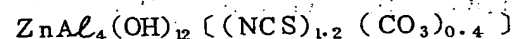
d	I/I <sub>0</sub>
9.24	100
4.13	56
3.15	33
2.31	—
1.96	—
1.52	21

## 実施例 7

5ℓ容のステンレス製反応槽に4ℓのエタノールを入れ、これに、硝酸亜鉛  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  29.8g と硝酸アルミニウム  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  150g を溶かす。このエタノール溶液を充分攪拌しながら、チオシアン化カリウム  $\text{KNCS}$  24g と水酸化カルシウム  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  52g とを徐々に加え、攪拌を続けながら約5時間保つ。反応温度は30℃である。その後、充分沈殿が得られたことを確かめて、攪拌を止め、この状態で一昼夜熟成する。

これを濾過エタノール洗浄し、約200℃で乾燥する。

生成物の化学組成は大略次のとおりである。

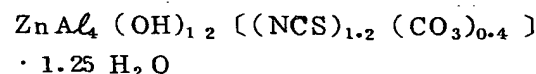


16

X線回折パターンは次のとおりである。

d	I/I <sub>0</sub>
6.55	100
3.28	47
2.30	28
1.95	21
1.54	13
1.51	14

200℃で乾燥した上記化学組成の物質を空气中におくと、直ちに水を吸って次のような化学組成の結晶水を持ったものがえられる。



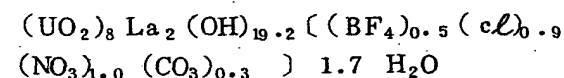
このもののX線回折は結晶水のない物と殆んど同一である。

## 実施例 8

500ml容ビーカーに300mlの水を入れ、これに、硝酸ウラン  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  40.3g、塩化ランタン  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  7.4g を溶かした水溶液を作る。また300ml容ビーカーに水200mlをとり、これにテトラフルオロホウ酸アンモニウム  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  2.6g を溶かす。容量2ℓの反応槽に水500mlを入れ、充分攪拌する。70~80℃にて、予め調整した、混合金属塩の水溶液と1mol/ℓのNaOHの2種の液を容量50mlのビュレットから同時に滴下し、反応液のpHが12~13を示すようにNaOH量を調整する。

反応が終つて、えられた懸濁液を、濾過、水洗し、次にテトラフルオロホウ酸アンモニウムの水溶液で洗浄し、できるだけイオン交換した後水洗し、乾燥する。

化学組成は大略次のとおりである。



X線回折パターンは次のとおりである。

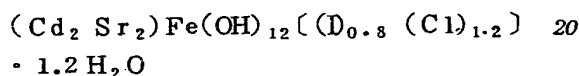
d	I/I <sub>0</sub>
7.08	100
3.52	71
2.35	30
1.96	21
1.53	12
1.50	11

## 実施例 9

17

耐蝕性容器中にヨウ化カドミウム  $\text{CdI}_2$ 、塩化ストロンチウム  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、塩化鉄  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  をそれぞれ  $\text{Cd}^{2+} = 0.2 \text{ mol/l}$ 、 $\text{Sr}^{2+} = 0.2 \text{ mol/l}$ 、 $\text{Fe}^{3+} = 0.2 \text{ mol/l}$  の割合で装入し、脱炭酸した水溶液を作り、この溶液に  $\text{HCl}$  を添加して、 $\text{pH}$  を1以下にして、塩化鉄の加水分解を防いでおく。

また、別の原料槽においてヨウ化ナトリウム  $\text{NaI}$  の  $0.3 \text{ mol/l}$  水溶液を作る。容量  $2 \text{ l}$  の反応槽に、 $500 \text{ ml}$  の水を入れて、これを、 $50^\circ\text{C}$  に制御された温水に浸して、固定し、ケミスターラーで攪拌する。次に定量ポンプにより、予め調整した金属塩溶液とヨウ化ナトリウム溶液、および  $3.0 \text{ mol/l}$  の  $\text{NaOH}$  溶液を反応槽の上部から、注加し、 $\text{pH}$  を  $12 \sim 13$  に維持する。また、別に窒素ガスを反応液内に導入して空気中および、溶存している炭酸ガスおよび炭酸イオンを除く。かくしてえられた反応懸濁液を濾過、水洗、乾燥する。化学組成は大略次のとおりである。



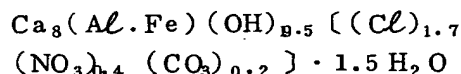
X線回析の結果はほぼ次のとおりである。

d	I/I <sub>0</sub>
8.26	100
4.13	45
2.72	31
2.35	22
1.95	20
1.53	12
1.51	13

#### 実施例 10

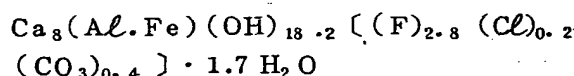
塩化カルシウム  $\text{CaCl}_2$   $0.8 \text{ mol/l}$ 、塩化アルミニウム  $\text{AlCl}_3$   $0.1 \text{ mol/l}$  硝酸鉄  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   $0.1 \text{ mol/l}$  の混合水溶液（脱炭酸した）と、 $2.0 \text{ mol/l}$  の  $\text{NaOH}$  溶液を作る。これらの各溶液を、容量  $2 \text{ l}$  の反応槽に攪拌しながら、混液を  $40 \text{ ml/min}$ 、 $\text{NaOH}$  を約  $45 \text{ ml/min}$  の流速で注加し、反応液の  $\text{pH}$  が  $12.5 \sim 13.5$  を示すように、 $\text{NaOH}$  の供給量を定量ポンプで調整する。この場合  $\text{CaCO}_2$  の生成を防ぐために窒素ガスを反応液に流して空気と置換する。オーバーフローしてきた反応懸濁液を濾過、水洗、乾燥すると、次のような化学組成の物質がえられる。

18



この物質を適量とつて、径が  $11 \text{ cm}$  のヌツチエに

充填し、これに、 $0.2 \text{ mol/l}$  のフッ化ナトリウム  $\text{NaF}$  水溶液を加えて、約  $300 \text{ mm Hg}$  の減圧下でイオン交換する。約2倍当量の  $\text{NaF}$  溶液を加えて、イオン交換を終了し、えられた化合物を分析すると、大略次のとおりであつた。この場合乾燥物を  $\text{NaF}$  水溶液に懸濁させてもよいし、また、濾過、水洗、乾燥する前に反応懸濁液を  $\text{NaF}$  溶液と混合しても良い。



X線回析結果を示す次のとおりである。

d	I/I <sub>0</sub>
8.11	100
4.02	46
2.62	33
2.34	25
1.98	22
1.54	13
1.51	11

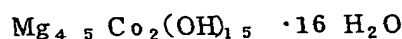
#### 実施例 1

塩化マグネシウム  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $9.16 \text{ g}$  を  $2500 \text{ ml}$  の水に溶かし、これに当量の  $\text{NaOH}$  をかきまぜながら注加し、 $\text{pH}$  を  $11$  にする。えられた水酸化マグネシウムを濾過、水洗し、不純イオンを除く。他方、硝酸コバルト  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $58.2 \text{ g}$  を  $500 \text{ ml}$  の水に溶かし、これに酸素ガスを吹き付けながら当量よりやや過剰の  $\text{NaOH}$  を注加した後30分程度酸素ガスの供給を続け、3価の水酸化コバルトにして、これを濾過、水洗する。

かくして得られた、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $26.2 \text{ g}$

$\text{Co}(\text{OH})_3$   $22.0 \text{ g}$  を  $1 \text{ l}$  容のオートクレーブに入れ、水を加えて  $800 \text{ ml}$  となし、空気を完全に窒素ガスで置換し、密封した後、 $200^\circ\text{C}$  まで温度を上げ10時間保つ。えられた懸濁液を取り出し、濾過、水洗、乾燥する。

生成物の化学組成は大略次のとおりである。



X線回析結果は次のとおりである。

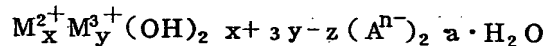
d	I/I <sub>0</sub>
7.82	100

19

3.8 5	4 2
2.5 8	4 0
2.2 9	3 2
1.9 6	2 8
1.5 2	1 4
1.5 0	1 3

## ⑦特許請求の範囲

## 1 一般式



で表わされる新規な複合金属水酸化物を製造するに際し、

(ただし、

$M^{2+}$ は、Be, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pd, Cd, Sn, Ba, Pt または Pb のイオンまたは  $UO_2^{2+}$ 、

$M^{3+}$ は、Ti, Cr, Mn, Sb, Bi, Au もしくは周期律表の第Ⅲ族(但し B を除く)第Ⅷ族金属のイオン、

$A^{n-}$ は、1価無機陰イオン  $A^-$ 、または  $A^{2-}$  と 2 価無機陰イオン  $A^{2-}$  の混合物、

a は正数を表わし、x, y, z はそれぞれ

$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{2} > \frac{z}{x+y} \geq 0$$

を満足するものとする。

(ここで z は  $A^-$  および  $A^{2-}$  の合計当量である。)

(i) 2価陽イオン  $M^{2+}$  の化合物の 1 種もしくは 2 種以上

(ii) 3価陽イオン  $M^{3+}$  の化合物の 1 種もしくは 2 種以上

(iii) 1価陰イオン  $A^-$  の化合物、もしくはこれと 2価陰イオン  $A^{2-}$  の化合物の混合物 ( $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  の対イオンを含む) および

(iv)  $OH^-$  を生成しうる化合物を、水の存在下、

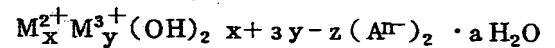
$$8 \geq \frac{x}{y} \geq \frac{1}{4}$$

20

で、かつ陰イオンの化合物が混合物の場合には 2 価陰イオン  $A^{2-}$  の化合物の供給量を理論量以下となるようにして、反応せしめることを特徴とする前記一般式を有する新規複合金属水酸化物の製造 5 造法。

2 特許請求の範囲第 1 項の方法により得られた生成物を、その中に含まれる陰イオンと同種または異種の陰イオンの化合物を用いて水の存在下でイオン交換せしめることを特徴とする

## 10 一般式

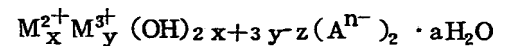


(ただし、

$M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ,  $A^{n-}$ , a, x, y, z は特許請求 15 の範囲第 1 項におけるそれらと同じ意味を表わす

3 特許請求の範囲第 1 項の方法によりえられた生成物を、150℃以上に加熱し、層間結晶水の一部もしくは全部を離脱せしめることを特徴とする

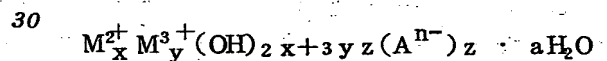
## 20 一般式



(ただし、

a' は  $a > a'$  もしくは 0 を表わし、他の記号は特 25 許請求範囲の第 1 項におけるそれらと同じ意味を表わす。)

4 特許請求の範囲第 1 項の方法において反応を不活性ふん囲気中で行なうことを特徴とする一般式

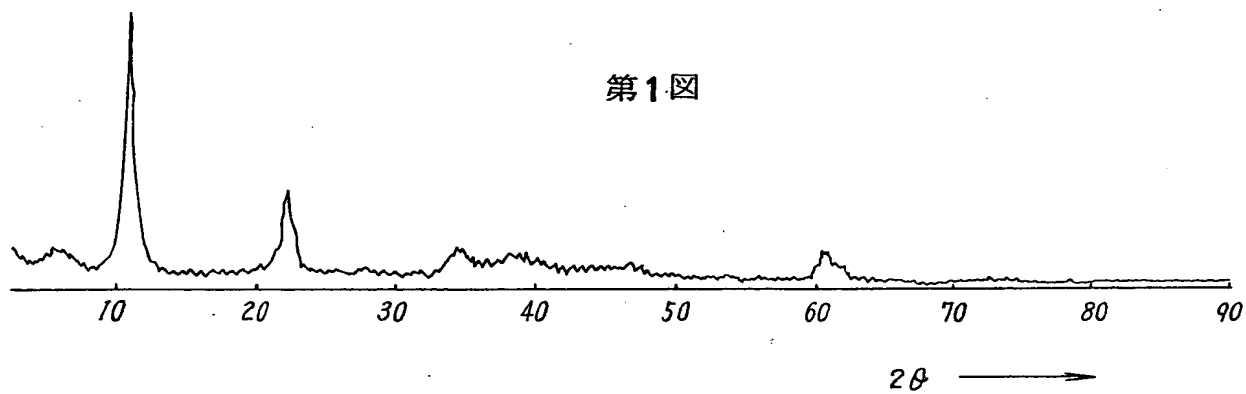


(ただし、

各記号は特許請求の範囲第 1 項におけるそれらと同じ意味を表わす)

35 で表わされる新規複合金属水酸化物の製造法。

第1図



第2図

